

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-146346
(P2002-146346A)

(43)公開日 平成14年5月22日 (2002.5.22)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード [*] (参考)
C 0 9 K 11/00		C 0 9 K 11/00	A 4 H 0 0 1
11/08		11/08	A 4 K 0 2 9
11/64	CPM	11/64	CPM
C 2 3 C 14/08		C 2 3 C 14/08	K
14/34		14/34	A

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願2000-344655(P2000-344655)

(22)出願日 平成12年11月13日 (2000.11.13)

(71)出願人 000006079

ミノルタ株式会社

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号
大阪国際ビル

(72)発明者 宮浦 智子

大阪市中央区安土町二丁目3番13号 大阪
国際ビル ミノルタ株式会社内

(74)代理人 100085501

弁理士 佐野 静夫 (外1名)

F ターム(参考) 4H001 CF01 XA08 XA13 XA20 XA38

YA60 YA63 YA66

4K029 BA50 BC07 BD00 CA06 DC05

DC09 DC12 DC16 EA05 EA08

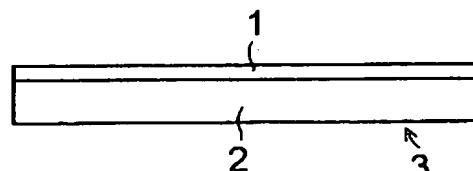
GA01

(54)【発明の名称】 希土類元素を含むアルミニン酸塩の薄膜およびその作製方法ならびに蓄光性光学素子

(57)【要約】

【課題】 発光強度の高い蓄光性材料およびその簡便な作製方法を提供する。

【解決手段】 希土類元素を含みアルミニン酸塩を主成分とする複合化合物を薄膜として、これを蓄光性材料とする。アルミニン酸塩と希土類元素化合物を原料として用い、RFマグネットロニンスパッタリングによって、基板上に薄膜を作製する。スパッタガスとしてはアルゴンまたは酸素もしくはオゾンを含むアルゴンを用いる。薄膜の作製後、酸素存在下で加熱して、薄膜中の酸素を増すこともできる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 希土類元素を含みアルミニン酸塩を主成分とする薄膜。

【請求項2】 アルミニン酸塩が SrAl_2O_4 、 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ 、 CaAl_2O_4 のいずれかであり、希土類元素が Dy 、 Nd のいずれかと Eu である請求項1に記載の薄膜。

【請求項3】 請求項1または請求項2に記載の薄膜と、この薄膜を支持する基板を備える蓄光性光学素子。

【請求項4】 アルミニン酸塩と希土類元素とを含む原料をマグネットロンカソード上に配置し、原料に基板を対向させて、RFマグネットロൺスパッタリングにより原料の成分を基板上に転移させて、希土類元素を含みアルミニン酸塩を主成分とする薄膜を基板上に作製する方法。

【請求項5】 原料として SrAl_2O_4 、 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ 、 CaAl_2O_4 のいずれかと、 Dy_2O_3 、 Nd_2O_3 のいずれかと、 Eu_2O_3 を用いる請求項4に記載の方法。

【請求項6】 原料としてアルミニン酸塩の粉末と希土類元素化合物の粉末とを混合したものを用いる請求項4に記載の方法。

【請求項7】 原料としてアルミニン酸塩の焼結板と希土類元素化合物のペレットを用いる請求項4に記載の方法。

【請求項8】 基板の温度を200℃以上かつ700℃以下の範囲に保ってRFマグネットロൺスパッタリングを行う請求項4に記載の方法。

【請求項9】 酸素またはオゾンを5%以上かつ50%以下含むアルゴンガスでRFマグネットロൺスパッタリングを行う請求項4に記載の方法。

【請求項10】 基板の近傍に酸素もしくはオゾンまたはこれらのイオンを供給しながら、アルゴンガスでRFマグネットロൺスパッタリングを行う請求項4に記載の方法。

【請求項11】 基板の近傍に酸素もしくはオゾンまたはこれらのイオンを供給しながら、酸素またはオゾンを含むアルゴンガスでRFマグネットロൺスパッタリングを行う請求項4に記載の方法。

【請求項12】 RFマグネットロൺスパッタリングを行った後、酸素を含む気体中で基板上の薄膜を加熱する請求項4に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、希土類元素を含む蓄光性材料およびこれを用いる蓄光性光学素子に関する。

【0002】

【従来の技術】光をエネルギーとして吸収し、吸収したエネルギーを受光終了後に光として放出する蓄光性材料が、従来より夜光塗料として標識等に用いられている。

蓄光性材料の代表的なものに、希土類元素を微量に含むアルミニン酸塩のセラミックスがある。この蓄光性セラミックスは、微量添加物である希土類元素の電子の一部が、主として紫外ないし近紫外の光のエネルギーを吸収して励起し、基底準位に戻る際にエネルギーを可視領域の光として放出することで蓄光現象を示す。

【0003】蓄光性セラミックスの製造方法に関しては、特開平7-223861号、特開平9-143464号、特開平10-36833号、特開平11-61114号等に報告がある。これらはいずれも、セラミックスの一般的な製造方法に基づいており、希土類元素化合物をアルミニン酸塩に混合して焼結するという工程を含んでいる。したがって、得られる蓄光性セラミックスは塊状または板状であり、粉碎により粒状または粉状とされる。

【0004】粒状や粉状の蓄光性セラミックスは、塗料と混合して物体の表面に塗布するのが一般的な使用方法である。用途によっては、粒体または粉体を高温高圧下で再結合させて、あるいは透明な樹脂で固めて板状とすることもある。

【0005】近年では、消費電力低減のために、液晶ディスプレイの光源として蓄光性セラミックスを用いることが提案されている。例えば、特開平8-152622号公報には、蓄光性セラミックスを塗布した板を液晶パネルの背面に配置した構成が開示されており、特開平8-262439号公報には、蓄光性セラミックスの粉体を含有する層を液晶パネルの背面に配置するとともに、これに光を導く導光部材を液晶パネルの周囲に配置した構成が開示されている。これらの構成では、外界からの光のエネルギーを蓄えた蓄光性セラミックスが発する光をバックライトとして利用することができる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】ところが、蓄光性セラミックスは、照明用光源としての利用にはあまり適していない。発光強度が低いからである。上記のように、蓄光性セラミックスが発する光をバックライトとして利用すると、消費電力をある程度低減することは可能であるが、暗い環境では、他の光源を併用しなければ、実用的な明るさで映像を提供することはできない。

【0007】蓄光性セラミックスの発光強度が低いことにはいくつかの原因がある。まず、粒状または粉状であるため、粒体間や粉体間に空隙が存在して密度が低く、全体積のうち発光に関与し得る部分の割合が低くなる。また、粒体や粉体が不透明であるため、外部からの光が内部に届き難く、発光に関与し得るのは表層部に限られる。さらに、固体状態のアルミニン酸塩と固体状態の希土類元素化合物を混合するため、組成を均一にするのが難しく、希土類元素を含まない部分が生じる。

【0008】これらの問題は、蓄光効率すなわち光エネルギーの吸収効率を低下させる。また、粒体や粉体の透

明度が低いことは、発した光の利用効率の低下も招く。発した光が乱反射して、外部に出難くなるからである。樹脂で固めて板状とした形態では、透明度は高くなるものの、含有する蓄光性セラミックスの絶対量が少なくなるため、やはり発光強度は低い。

【0009】空隙については、高温高圧下で粒体や粉体を再結合すれば、減少させることができるのである。しかし、それでも空隙を皆無にすることはできない。透明度についても、高温高圧処理で結晶性を向上させることで高めることはできるが、半透明にするのが限界である。組成の均一度は混合時間を長くすることで高めることができるのであるが、混合を長時間行っても常に均一な組成になるとは限らず、ロットごとにばらつきが生じ易い。また、製造効率の低下も避けられない。

【0010】本発明はこのような問題点に鑑みてなされたもので、発光強度の高い蓄光性材料およびその簡便な作製方法、ならびに照明用光源として適する蓄光性光学素子を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明では、希土類元素を含むアルミニン酸塩を薄膜とする。薄膜は、半導体技術の分野で周知のように、粒体や粉体の集合ではなく、原子、原子団または分子が密につまつた固体状態である。したがって、空隙がなく、組成の均一度が高く、透明度も高い。つまり、本発明の薄膜は、セラミックスでは避けられない上述の問題点を本質的に伴わず、発光強度の高い蓄光性材料となる。希土類元素の濃度に制約はないが、蓄光性材料としては、希土類元素の濃度は数%以下で十分である。

【0012】ここで、アルミニン酸塩を SrAl_2O_4 、 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ 、 CaAl_2O_4 のいずれかとし、希土類元素を Dy、 Nd のいずれかと Eu とするとよい。これらのアルミニン酸塩は透明度の高い薄膜となり、これらの希土類元素は光エネルギーの吸収とエネルギーの可視光としての放出に適している。Eu は賦活剤として、Dy や Nd は共賦活剤として機能する。

【0013】本発明ではまた、蓄光性光学素子は、上記の薄膜と、薄膜を支持する基板を備えるものとする。上記の薄膜は発光強度が高いという特徴を有するものの、薄膜であるが故に、単独での取扱いは難しい。薄膜を基板で支持することで取扱いが容易になり、蓄光性光学素子としての製造効率が高くなる。基板としては、薄膜の作製時に用いたものをそのまま使用することができる。基板は透明でも不透明でもよい。

【0014】前記目的を達成するために、本発明ではさらに、アルミニン酸塩と希土類元素とを含む原料をマグネットロンカソード上に配置し、原料に基板を対向させて、RFマグネットロングパッタリングにより原料の成分を基板上に転移させて、希土類元素を含みアルミニン酸塩を主成分とする薄膜を基板上に作製する。

10

【0015】半導体技術では薄膜の作製方法が種々確立されており、いずれの方法によっても希土類元素を含むアルミニン酸塩の薄膜を作製することができると予想される。しかしながら、実際にはほとんどの方法が利用できない。例えば、DCマグネットロングパッタ法では、アルミニン酸塩に放電が起きず、膜そのものが形成されない。また、真空蒸着法では、アルミニン酸塩の薄膜は形成できるものの、その中に希土類元素がほとんど含まれなくなる。

【0016】本発明は、周知の種々の方法の中から、希土類元素を含むアルミニン酸塩の薄膜の作製に好適な方法を見い出したものである。RFマグネットロングパッタリング法を採用することで初めて、希土類元素が均一に分散した薄膜の作製が可能となったといえる。しかも、本方法では希土類元素の濃度調節が容易である。

【0017】原料として、 SrAl_2O_4 、 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ 、 CaAl_2O_4 のいずれかと、 Dy_2O_3 、 Nd_2O_3 のいずれかと、 Eu_2O_3 を用いるとよい。発光強度の高い薄膜が得られる。

20

【0018】また、原料としては、アルミニン酸塩の粉末と希土類元素化合物の粉末とを混合したものを用いることができるし、アルミニン酸塩の焼結板と希土類元素化合物のペレットを用いることもできる。すなわち、パウダーワーク法とペレット法のいずれも採用可能である。

【0019】基板の温度を 200°C 以上かつ 700°C 以下の範囲に保って RF マグネットロングパッタリングを行うとよい。基板温度をこの範囲とすることで、組成が均一な薄膜を比較的短時間で得ることができる。

【0020】酸素またはオゾンを 5% 以上かつ 50% 以下含むアルゴンガスで RF マグネットロングパッタリングを行うとよい。成膜速度の点では、スペッタガスとしてアルゴンを使用するのが最も効率がよいが、アルゴンのみでスペッタリングを行うと、用いる原料によっては、薄膜中の酸素が所望の組成に満たないことがある。アルゴンに酸素やオゾンを 5% 以上含ませることで薄膜が酸素不足になるのを回避しながら、酸素やオゾンを 50% 以下に抑えることで成膜速度の大きな低下を避けることができる。

40

【0021】基板の近傍に酸素もしくはオゾンまたはこれらのイオンを供給しながら、アルゴンガスで RF マグネットロングパッタリングを行ってもよい。また、同様に、基板の近傍に酸素もしくはオゾンまたはこれらのイオンを供給しながら、酸素またはオゾンを含むアルゴンガスで RF マグネットロングパッタリングを行ってもよい。このようにすると、高い成膜速度を維持しながら、薄膜が酸素不足になるのを避けることが可能である。

【0022】RF マグネットロングパッタリングを行った後、酸素を含む気体中で基板上の薄膜を加熱するようにしてもよい。成膜時に酸素が不足したとしても熱処理で補うことができ、所望の組成の薄膜が得られる。

50

【0023】

【発明の実施の形態】以下、本発明のいくつかの実施形態について、具体的実施例を掲げながら説明する。各実施形態では、RFマグネットロンスパッタリングによって、希土類元素を含みアルミニン酸塩を主成分とする複合化合物（構成成分として複数の化合物を含む物質）の薄膜を基板上に作製する。表面に薄膜が作製された基板は、蓄光性光学素子となる。

【0024】得られる蓄光性光学素子の断面を図1に模式的に示す。蓄光性光学素子3は、希土類元素とアルミニン酸塩を含む複合化合物の透明な薄膜1と、薄膜1を支持する基板2より成る簡素な構成である。薄膜1の厚さは、RFマグネットロンスパッタリングの処理時間によって自由に設定することが可能であり、5μm程度あるいはそれ以上とすることも容易である。基板2は透明であってもよいし、不透明であってもよい。

【0025】基板2として切断可能なものを用い、蓄光性光学素子3を切断して分割し、各素片を蓄光性光学素子としてもよい。蓄光性光学素子3あるいは分割後の蓄光性光学素子は、薄膜1の保護のために、保護部材に収納して用いる。その際、光の吸収や放出を可能にするために、保護部材を透明な材料で作製し、または、保護部材の一部に窓を設けるようにする。ただし、基板2として透明なものを用いれば、光を基板側から吸収したり基板側に放出したりできるので、保護部材は不透明であってもかまわない。

【0026】第1の実施形態で用いるRFマグネットロンスパッタリング装置10の概略構成を図2に示す。RFマグネットロンスパッタリング装置10は、真空槽11、マグネットロンカソード12、基板ホルダ13、ヒータ14、およびシャッタ15、ならびに真空槽11の外部からマグネットロンカソード12の近傍に達する2本のガスピープ16、17を備えている。真空槽11の側壁にはガス排気口18が設けられており、ガス排気口18は開閉調節可能なパイプを介して真空ポンプ（不図示）に接続されている。

【0027】マグネットロンカソード12と基板ホルダ13は対向しており、基板ホルダ13がマグネットロンカソード12の上方に位置する。マグネットロンカソード12の上面には、作製する薄膜1の原料（希土類元素化合物を含むアルミニン酸塩）を搭載したターゲット4が載置される。基板ホルダ13の下面には、表面に薄膜1を作製する基板2が取り付けられる。

【0028】ヒータ14は基板ホルダ13を介して基板2を加熱する。シャッタ15は回軸15aに支持されており、マグネットロンカソード12と基板ホルダ13の間に位置する進出位置と、マグネットロンカソード12と基板ホルダ13の間から外れる退避位置とをとる。パイプ16、17は真空槽11内にスパッタガスを供給し、ガス排気口18は真空槽11からガスを排出する。

【0029】薄膜1は次のようにして作製する。まず、原料を搭載したターゲット4をマグネットロンカソード12に載置し、基板2を基板ホルダ13に取り付ける。次いで、ガス排気口18からの排気により真空槽11を一旦真空にし、基板2を加熱し、パイプ16、17から少量のスパッタガスを供給しながらマグネットロンカソード12に高周波（RF）の電圧を印加して、カソード12の上面周辺にプラズマを発生させる。これにより、スパッタリングがなされ、原料の一部が原子、原子団あるいはイオンとして飛び出す。スパッタリングと基板2の温度が安定した時点でシャッタ15を退避させて、スパッタリングにより飛び出した原子等を基板2の表面に堆積させていき、薄膜1とする。

【0030】成膜速度はスパッタリング条件に依存するが、0.5～1μm/hの速度での成膜が可能である。したがって、10時間程度で数μmの厚さの薄膜1を得ることができる。

【0031】基板2は、加熱するためある程度の耐熱性が必要であり、また、表面が平滑であることが望ましい。例えば、石英板、シリコン（Si）板、ポリイミド等の合成樹脂のフィルムが適する。基板2として合成樹脂フィルムを用いれば、後の切断も容易である。

【0032】原料としては、ストロンチウム（Sr）、カルシウム（Ca）等のアルカリ土類金属をはじめとする金属のアルミニン酸（ $H_xA_1yO_z$ ）の塩と、ユーロピウム（Eu）、ディスプロシウム（Dy）、ネオジウム（Nd）等の希土類元素の酸化物とを用いる。ユーロピウムは光のエネルギーを吸収する賦活剤となり、ディスプロシウムやネオジウムはエネルギーの光としての放出に関与して発光を長時間保つ共賦活剤となる。

【0033】ターゲット4上の原料を均一に混合しておく必要はなく、原料の表面積の比が一定であればよい。つまり、原料の形態は、粒状や粉状であってもよいし、塊状あるいは板状であってもよい。例えば、アルミニン酸塩の粉末と希土類元素化合物の粉末を略均一に混合したもの、アルミニン酸塩の板に希土類元素化合物のペレットを載せたもの、アルミニン酸塩の粉末に希土類元素化合物のペレットを載せたものを原料とすることができます。

【0034】原料の形状によらず、スパッタリングによって原子、原子団等が原料から飛び出して、そのごく微小な大きさのまま堆積していくから、得られる薄膜は空隙がほとんどなく透明度の高いものとなる。また、原料が均一でなくても、原子、原子団等はランダムな位置に堆積していくから、得られる薄膜は均一な組成となる。

【0035】アルミニン酸塩の粉末と希土類元素化合物の粉末を混合したものを原料とする場合のターゲット4の例を図3に示す。石英製のシャーレ21をバッキングブレーント22に固定し、シャーレ21に混合粉末5を入れて、これをターゲット4とする。原料をこの形態で使用する方法はパウダー法と呼ばれる。

【0036】アルミニ酸塩の板に希土類元素化合物のペレットを載せたものを原料とする場合のターゲット4の例を図4に示す。アルミニ酸塩の板6をバッキングプレート22に直接固定し、その上にペレット7を載置する。原料をこの形態で使用する方法はペレット法と呼ばれる。

【0037】いずれの方法においても、作製する薄膜が所望の組成比となるように、原料の比率を設定しておく必要がある。パウダー法では、混合粉末5とする前の原料の相対量で比率を調節することができる。ペレット法では、板6に対するペレット7の大きさとペレット7の個数で比率を調節することができる。作製する薄膜1に2種以上の希土類元素を含ませるときは、混合粉末5中に含ませる2種以上の希土類元素化合物の相対量を調節したり、2種以上の希土類元素化合物のペレット7の相対的大きさや個数を調節したりすることになる。

【0038】ただし、スパッタリング条件は成分の種類やガス等によって相違し、また、一旦形成した薄膜から再蒸発する成分もあるから、作製する薄膜1の組成比に原料の比率を単に一致させるのではなく、原料の種類やスパッタリング条件を考慮して原料の比率を設定しておく。

【0039】スパッタガスとしてアルゴン(Ar)を使用すると、スパッタリングを効率よく行うことができ、成膜速度が高まる。しかし、スパッタガスとしてアルゴンのみを使用すると、原料によっては、作製した薄膜の酸素が所望の組成に達しないことがある。そのような場合、アルゴンに酸素(O₂)やオゾン(O₃)を加えたものをスパッタガスとして使用するとよい。RFマグネットロンスパッタリング装置10に2本のスパッタガス供給用のパイプ16、17を備えているのはこのためである。パイプ16からアルゴンガスを供給し、必要に応じ*

表1

基板温度：	350℃
到達真空度：	1. 33×10^{-4} Pa (1×10^{-6} Torr)
スパッタガス：	Ar (70 mol%) + O ₂ (30 mol%)
放電真空度：	6. 67×10^{-1} Pa (5×10^{-3} Torr)
RF電力：	300W
RF周波数：	13.56MHz
成膜速度：	0.5 μm/h
膜厚：	3 μm

【0045】本実施例で得られた蓄光性光学素子3を試料S1という。試料S1の薄膜1の組成を、無作為に選択した数十の微小な領域(一辺約20μmの正方形)ごとにEPMA(電子プローブX線マイクロ分析)法により調べた結果、いずれの領域にもEuおよびDyが含まれており、Sr、Al、O、Eu、Dyの組成比に領域間で差異がないことが確認された。また、SrAl₂O₄:Eu:Dyが、原料の組成比どおり、94:5:1であることも確認された。

*て、パイプ17から酸素ガスあるいはオゾンを含む酸素ガスを供給する。

【0040】スパッタガスに含ませる酸素やオゾンは、5%以上かつ50%以下の濃度とするのが好ましい。酸素やオゾンが5%に満たないと、酸素不足を補う効果が十分でなくなり、逆に50%を超えると、アルゴンが少くなりすぎて、スパッタリングの効率が低下し、成膜に長時間を要するようになるからである。

【0041】成膜時の基板2の温度は、作製する薄膜1の成分や基板2の耐熱性に応じて定めればよいが、200~700℃とするのが好適である。基板2の温度を200℃以上にすることで、原子、原子団等が結晶性よく堆積し、得られる薄膜の充填密度や透明度がきわめて高くなる。また、700℃以下とすることで、一旦堆積した成分の再蒸発が過大になるのを避けることができる。

【0042】<実施例1>本実施例においては、原料としてSrAl₂O₄、Eu₂O₃およびDy₂O₃を用い、パウダー法を採用した。具体的には、94mol%のSrAl₂O₄の粉末と5mol%のEu₂O₃の粉末と1mol%Dy₂O₃の粉末を十分に混合し、この混合粉末をバッキングプレート22に固定した石英製のシャーレ21に入れ、エタノールを加えて練り固め、オープン中で60℃に3時間保ってエタノールを除去して、ターゲット4とした。なお、エタノールを加えるのは、原料を固化させて粉末として飛散するのを防止するためであり、RFマグネットロンスパッタリングにエタノールは関与しない。エタノールに代えて他の有機溶媒や水を用いてもよい。

【0043】基板2としては、表面を鏡面研磨した石英板を使用した。シャーレ21は直径が約80mmの円形であり、基板2は一辺が約20mmの正方形で、厚さが0.4mmである。成膜条件を表1に示す。

【0044】

【0046】<実施例2>実施例2は、スパッタガスとしてアルゴンのみを用いたものであり、他の条件は実施例1と全く同じである。本実施例で得られた蓄光性光学素子3を試料S2という。試料S2について、EPMA法で薄膜1の組成を調べたところ、数十の領域のいずれにもEuおよびDyが含まれており、Sr、Al、O、Eu、Dyの組成比に領域間で差異がないことが確認されたが、試料S1に比べてO(酸素)の量が数%少なかつた。

【0047】<比較例1>比較例1は、RFマグネットロンスパッタリング法ではなく、真空蒸着法で薄膜を作製したものである。原料としては、94mol%のSrAl₂O₄の粉末と5mol%のEu₂O₃の粉末と1mol%のDy₂O₃の粉末を十分に混合したものを用いた。これは、実*

表2

基板温度:	350°C
到達真空度:	1. 3.3×10^{-4} Pa (1×10^{-6} Torr)
蒸発源:	電子ビーム加熱
るつぼ:	銅
成膜真空度:	6. 6.7×10^{-4} Pa (5×10^{-6} Torr) (酸素雰囲気)
成膜速度:	0.7 μm/h
膜厚:	3 μm

【0049】本比較例で得られた試料をR1という。試料R1の薄膜の組成をEPMA法で調べたところ、EuおよびDyが含まれている領域はほとんどなく、含まれていても痕跡量であった。

【0050】<比較例2>比較例2は、従来法に従って、蓄光性セラミックスを作製したものである。原料としては、94mol%のSrAl₂O₄の粉末と5mol%のEu₂O₃の粉末と1mol%のDy₂O₃の粉末を用いた。これは、実施例1、実施例2の原料と同じ組成である。各粉末を十分に混合し、1000°Cで5時間焼結した後、粉碎して再度粉末とし、押圧して厚さ約100μmの薄板状とした。

【0051】本比較例で得られた蓄光性セラミックスを試料R2という。試料R2の組成をEPMA法で調べたところ、EuおよびDyが全く含まれていない領域や、EuやDyが原料の組成に比べて数倍も含まれている領域があることが確認された。

【0052】<発光試験1>実施例の試料S1、S2と比較例の試料R1、R2を発光試験に付した結果を図5に示す。蓄光用の光源としてブラックライト（波長365nm、15W）を用い、暗箱内で10分間の光照射をした後、直ちに発光強度の測定を開始した。図5の横軸は照射開始からの経過時間を表し、縦軸は照射終了直後の発光強度を基準とする相対強度を表す。

【0053】比較例の試料R2は、蓄光性セラミックスの典型的な発光特性を示した。すなわち、発光強度は數十分で20%程度に低下するものの、その程度の強度での発光が数百分以上持続した。比較例1の試料R1は全く蓄光現象を示さなかった。

【0054】一方、実施例2の試料S2は、比較例の試料R2よりも高い発光強度を示し、数百分経過後も発光強度は30%程度であった。実施例1の試料S1は、さらに高い発光強度を示した。数十分経過時の発光強度は※

* 施例1、実施例2の原料と同じ組成である。基板も実施例1、実施例2のものと同じである。成膜条件を表2に示す。

【0048】

※35%程度であり、その強度を概ね維持して数百分以上発光を続けた。

【0055】第2の実施形態について説明する。本実施形態は、基板2の近傍に酸素のイオンを供給しながら、スパッタガスとしてアルゴンのみを用いてRFマグネットロンスパッタリングを行うものである。本実施形態で用いるRFマグネットロンスパッタリング装置20の概略構成を図6に示す。RFマグネットロンスパッタリング装置20は、第1の実施形態で用いる装置10に、イオンガン19を加えるとともに、酸素供給用のパイプ17を省略した構成である。イオンガン19は基板ホルダ13の近傍に達しており、酸素をイオン化させて酸素イオンを基板1の表面に供給する。

【0056】スパッタガスとしてアルゴンのみを用いることで、スパッタリングの効率が高まり、成膜速度が向上する。また、スパッタリングによって発生した原子、原子団等と共に酸素が堆積していくから、薄膜1が酸素不足になるのが避けられる。なお、酸素(O₂)のみをイオン化することに代えて、オゾンを含む酸素をイオン化して供給するようにしてもよい。

【0057】<実施例3>本実施例においては、原料としてCaAl₂O₄、Eu₂O₃およびNd₂O₃を用い、パウダー法を採用した。具体的には、95mol%のCaAl₂O₄の粉末と3mol%のEu₂O₃の粉末と2mol%のNd₂O₃の粉末を十分に混合し、シャーレ21中でエタノールを加えて練り固め、オープン中で60°Cに3時間保ってエタノールを除去して、ターゲット4とした。また、基板2としてはポリイミドフィルムを使用した。シャーレ21は直径が約80mmの円形であり、基板2は一辺が約20mmの正方形で、厚さが20μmである。成膜条件を表3に示す。

【0058】

表3

基板温度:	250°C
到達真空度:	6. 6.7×10^{-50} Pa (5×10^{-7} Torr)

スパッタガス : Ar

放電真真空度 : 6.67×10^{-1} Pa (5×10^{-3} Torr)

RF電力 : 300 W

RF周波数 : 13.56 MHz

成膜速度 : 0.8 μ m/h

膜厚 : 3 μ m

【0059】本実施例で得られた蓄光性光学素子3を試料S3という。試料S3の薄膜1の組成をEPMA法により調べた結果、数十の領域のいずれにもEuおよびNdが含まれており、Ca、Al、O、Eu、Ndの組成比に領域間で差異がないことが確認された。また、Ca Al₂O₄ : Eu : Ndが、原料の組成比どおり、95 : 3 : 2であることも確認された。

【0060】<実施例4>実施例4は、イオンガン19から酸素イオンや酸素を供給することなく、スパッタリングを行ったものであり、他の条件は実施例3と全く同じである。本実施例で得られた蓄光性光学素子3を試料S4という。試料S4について、EPMA法で薄膜1の組成を調べたところ、数十の領域のいずれにもEuおよびNdが含まれており、Ca、Al、O、Eu、Ndの組成比に領域間で差異がないことが確認されたが、試料S3に比べてOの量が数%少なかった。すなわち、実施例1に対する実施例2の関係と同じ結果であった。

【0061】<比較例3>比較例3は、従来法に従って、蓄光性セラミックスを作製したものである。原料としては、9.5 mol%のCa Al₂O₄の粉末と3 mol%のEu₂O₃の粉末と2 mol%のNd₂O₃の粉末を用いた。これは、実施例3、実施例4の原料と同じ組成である。各粉末を十分に混合し、1000℃で5時間焼結した後、粉碎して再度粉末とし、押圧して厚さ約100 μ mの薄板状とした。

【0062】本比較例で得られた蓄光性セラミックスを試料R3という。試料R3の組成をEPMA法で調べたところ、比較例2と同様に、EuおよびNdが全く含まれていない領域や、EuやNdが原料の組成に比べて数倍も含まれている領域があることが確認された。

【0063】<発光試験2>実施例の試料S3、S4と比較例の試料R3を発光試験に付した結果を図7に示す。蓄光用の光としては太陽光を用いた。太陽光を10分間照射した後、直ちに試料を暗箱に入れて発光強度の*40

表4

基板温度 : 500℃

到達真真空度 : 6.67×10^{-5} Pa (5×10^{-7} Torr)

スパッタガス : Ar (9.0 mol%) + O₂, O₃ (1.0 mol%)

放電真真空度 : 6.67×10^{-1} Pa (5×10^{-3} Torr)

RF電力 : 300 W

RF周波数 : 13.56 MHz

成膜速度 : 0.75 μ m/h

膜厚 : 2 μ m

* 測定を開始した。図7の横軸は照射開始からの経過時間を表し、縦軸は照射終了直後の発光強度を基準とする相対強度を表す。

【0064】比較例の試料R3は、蓄光性セラミックスの典型的な発光特性を示した。実施例4の試料S4は、比較例の試料R3よりも高い発光強度を示し、実施例3の試料S3は、試料S4よりもさらに高い発光強度を示した。400分経過後の発光強度は、試料R3で15%程度、試料S4で20%程度、試料S3で35%程度である。

【0065】第3の実施形態について説明する。本実施形態は、第1の実施形態を修飾して、スパッタガスとして供給する酸素(O₂)にオゾンを含ませるようにしたものである。本実施形態で用いるRFマグнетロンスパッタリング装置30の概略構成を図8に示す。RFマグネットロニンスパッタリング装置30は、第1の実施形態で用いる装置10のパイプ17にオゾン発生器1'7'を取り付けた構成である。酸素よりも活性の高いオゾンをスパッタガスに加えることで、スパッタリングの効率の低下が避けられて、成膜速度が向上する。

【0066】<実施例5>本実施例においては、原料としてSr₄Al₁₄O₂₅、Eu₂O₃およびNd₂O₃を用い、パウダー法を採用した。具体的には、9.5 mol%のSr₄Al₁₄O₂₅の粉末と3 mol%のEu₂O₃の粉末と2 mol%のNd₂O₃の粉末を十分に混合し、シャーレ21中でエタノールを加えて練り固め、オープン中で60℃に3時間保ってエタノールを除去して、ターゲット4とした。また、基板2としては、表面を鏡面研磨したシリコン単結晶の板を使用した。シャーレ21は直径が約80 mmの円形であり、基板2は一辺が約20 mmの正方形で、厚さが0.4 mmである。成膜条件を表4に示す。

【0067】

【0068】本実施例で得られた蓄光性光学素子3を試料S5という。試料S5の薄膜1の組成をEPMA法に

より調べた結果、数十の領域のいずれにもEuおよびNdが含まれており、Sr、Al、O、Eu、Ndの組成比に領域間で差異がないことが確認された。また、Sr₄Al₁₄O₂₅ : Eu : Ndが、原料の組成比どおり、95 : 3 : 2であることも確認された。

【0069】<実施例6>実施例6は、スパッタガスとしてアルゴンのみを用いたものであり、他の条件は実施例5と全く同じである。本実施例で得られた蓄光性光学素子3を試料S6という。試料S6について、EPMA法で薄膜1の組成を調べたところ、数十の領域のいずれにもEuおよびNdが含まれており、Sr、Al、O、Eu、Ndの組成比に領域間で差異がないことが確認されたが、試料S5に比べてOの量が数%少なかった。

【0070】<比較例4>比較例4は、従来法に従つて、蓄光性セラミックスを作製したものである。原料としては、95mol%のSr₄Al₁₄O₂₅の粉末と3mol%のEu₂O₃の粉末と2mol%のNd₂O₃の粉末を用いた。これは、実施例5、実施例6の原料と同じ組成である。各粉末を十分に混合し、1000°Cで5時間焼結した後、粉碎して再度粉末とし、押圧して厚さ約100μmの薄板状とした。

【0071】本比較例で得られた蓄光性セラミックスを試料R4という。試料R4の組成をEPMA法で調べたところ、比較例2や比較例4と同様に、EuおよびNdが全く含まれていない領域や、EuやNdが原料の組成に比べて数倍も含まれている領域があることが確認された。

【0072】<発光試験3>実施例の試料S5、S6と比較例の試料R4を発光試験に付した結果を図9に示す。蓄光用の光源としては、蛍光灯(20W)を用いた。暗箱中で10分間の光照射をした後、直ちに発光強度の測定を開始した。図9の横軸は照射開始からの経過時間を表し、縦軸は照射終了直後の発光強度を基準とする相対強度を表す。

【0073】比較例の試料R4は、蓄光性セラミックスの典型的な発光特性を示した。実施例6の試料S6は、比較例の試料R4よりも高い発光強度を示し、実施例5の試料S5は、試料S6よりもさらに高い発光強度を示した。400分経過後の発光強度は、試料R4で15%程度、試料S6で20%程度、試料S5で35%程度である。

【0074】第4の実施形態について説明する。本実施形態は、スパッタガスとしてアルゴンのみを用いるRFマグネットロンスパッタリングで蓄光性光学素子の原体を作製し、得られた原体を酸素ガス存在下で加熱して、蓄光性光学素子3とするものである。酸素存在下での加熱により、薄膜に不足していた酸素が補われる。

【0075】原体の加熱に用いるアニーリング装置40の概略構成を図10に示す。アニーリング装置40は、両端部が細い石英管41および石英管41を取り閉むヒ

ータ42を備えている。蓄光性光学素子3の原体3'は、石英ボード43に載置して石英管41に収容する。石英管41の一端より酸素を流入させながらヒータ42により加熱して、原体3'の薄膜の酸素含有量を高める。このとき、原体3'の基板に熱電対を取り付けておき、温度をモニターする。

【0076】温度は300~500°Cとするとよい。300°C以上とすることで、原体3'の薄膜に酸素を十分に取り込ませることができる。また、500°C以下とすることで、薄膜の成分の再蒸発が避けられ、基板2としても合成樹脂フィルムのように比較的耐熱性の低いものを使用することができる。

【0077】<実施例7>本実施形態では、原料としてCaAl₂O₄、Eu₂O₃およびNd₂O₃を用い、ペレット法によりRFマグネットロンスパッタリングを行った。CaAl₂O₄の焼結板は、直径75mmの円形であり、厚さ5mmである。Eu₂O₃およびNd₂O₃のペレットはいずれも直径5mm、高さ3mmの円柱状である。図4に示したように、バックингプレート22にCaAl₂O₄の焼結板6を固定し、その上に、Eu₂O₃のペレット7を6個とNd₂O₃のペレット7を4個、円を描くように載置して、これをターゲット4とした。基板2に対向する全面積に占める各原料の面積の割合は95.55%、2.67%、1.78%であるが、ペレットは側面も露出しているため、原料であるCaAl₂O₄、Eu₂O₃、Nd₂O₃の組成はそれぞれ、おおよそ95mol%、3mol%、2mol%である。

【0078】基板としては、実施例3と同様に、厚さが20μmで一辺が約20mmの正方形のポリイミドフィルムを使用した。RFマグネットロンスパッタリングも実施例3と全く同じ条件で行った。

【0079】得られた原体3'をアニーリング装置40内に入れ、300°Cで4時間加熱して、蓄光性光学素子3を得た。この蓄光性光学素子3を試料S7という。試料S7をEPMA法で調べたところ、数十の領域のいずれにもEuおよびNdが含まれており、Ca、Al、O、Eu、Ndの組成比に領域間で差異がないことが確認された。また、CaAl₂O₄ : Eu : Ndが、おおよそ95 : 3 : 2であることも確認された。発光試験2と同じ条件での発光試験においても、試料S7は試料S3と同程度の高い発光強度を示した。

【0080】<実施例8>本実施例では、実施例2で作製した試料S2を原体3'として用い、これをアニーリング装置40に入れて400°Cで2時間加熱して、蓄光性光学素子3を得た。この蓄光性光学素子3を試料S8という。試料S8の薄膜1をEPMA法で調べたところ、酸素の量が増し、実施例1の試料S1と略同じ組成であることが確認された。発光試験1と同じ条件での発光試験においても、試料S8は試料S1と同程度の高い発光強度を示した。

【0081】なお、スパッタガスに酸素またはオゾンを加えてRFマグネットロンスパッタリングを行うこと（第1、第3の実施形態）、基板近傍に酸素イオンを供給しながらRFマグネットロンスパッタリングを行うこと（第2の実施形態）、成膜後に酸素存在下で加熱すること（第4の実施形態）のいずれか二者、あるいは三者を組み合わせてもよい。また、ここでは本発明の実施に使用する装置の構成を示したが、これらは例にすぎず、他の構成としてもかまわない。さらに、原料と基板の位置関係に前者が下方、後者が上方という制約はなく、落下を防止すべく原料をカソードに固定して、原料が上方、基板が下方となる配置で、あるいは原料と基板が水平方向に対向する配置で、RFマグネットロンスパッタリングを行ってもよい。

【0082】

【発明の効果】本発明の薄膜は、セラミックスとは異なり、空隙がなく、透明度が高く、組成も均一であるという特性を有する。このため、薄膜全体で光のエネルギーを吸収することが可能であり、蓄光効率に優れている。また、発した光が薄膜内で乱反射することもない。したがって、発光強度の高い蓄光性材料となる。

【0083】本発明の蓄光性光学素子は、蓄光性材料として薄膜を用いるため、発光強度が高い上、薄膜を基板で支持しているから、製造も容易である。基板を透明にしておけば、光を基板側から受けて基板側に発する素子とすることもできる。

【0084】また、本発明の方法によると、蓄光性材料として好適な発光強度の高い薄膜を容易に得ることができる。希土類元素の濃度の調節も自由である。

【0085】特に、基板の近傍に酸素もしくはオゾンまたはこれらのイオンを供給しながらアルゴンガスでスパッタリングを行うと、酸素不足のない薄膜を効率よく作製することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の各実施形態で得られる蓄光性光学素子の構成を模式的に示す断面図。

【図2】 第1の実施形態で用いるRFマグネットロンスパッタリング装置の概略構成を示す図。

【図3】 アルミニン酸塩の粉末と希土類元素化合物の粉末を混合したものを原料とする場合のターゲットの例を示す図。

【図4】 アルミニン酸塩の板に希土類元素化合物のペレットを載せたものを原料とする場合のターゲットの例を示す図。

* ツトを載せたものを原料とする場合のターゲットの例を示す図。

【図5】 第1の実施形態の方法で作製した試料と比較例の試料の発光強度を示す図。

【図6】 第2の実施形態で用いるRFマグネットロンスパッタリング装置の概略構成を示す図。

【図7】 第2の実施形態の方法で作製した試料と比較例の試料の発光強度を示す図。

【図8】 第3の実施形態で用いるRFマグネットロンスパッタリング装置の概略構成を示す図。

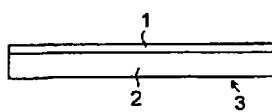
【図9】 第3の実施形態の方法で作製した試料と比較例の試料の発光強度を示す図。

【図10】 第4の実施形態で用いるアニーリング装置の概略構成を示す図。

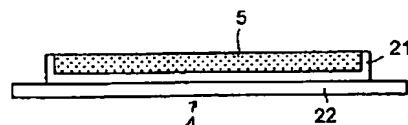
【符号の説明】

- | | |
|------------|----------------------|
| 1 | 薄膜 |
| 2 | 基板 |
| 3 | 蓄光性光学素子 |
| 3' | 蓄光性光学素子原体 |
| 4 | ターゲット |
| 5 | アルミニン酸と希土類元素化合物の混合粉末 |
| 6 | アルミニン酸塩の板 |
| 7 | 希土類元素化合物のペレット |
| 10, 20, 30 | RFマグネットロンスパッタリング装置 |
| 11 | 真空槽 |
| 12 | マグネットロンカソード |
| 13 | 基板ホルダ |
| 14 | ヒータ |
| 15 | シャッタ |
| 16 | ガス供給パイプ |
| 17 | ガス供給パイプ |
| 17' | オゾン発生器 |
| 18 | ガス排気口 |
| 19 | イオンガン |
| 21 | シャーレ |
| 22 | バッキングプレート |
| 40 | アニーリング装置 |
| 41 | 石英管 |
| 42 | ヒータ |
| 43 | 石英ボード |

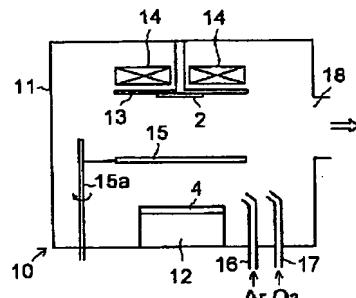
【図1】



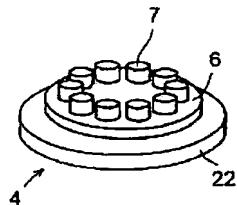
【図3】



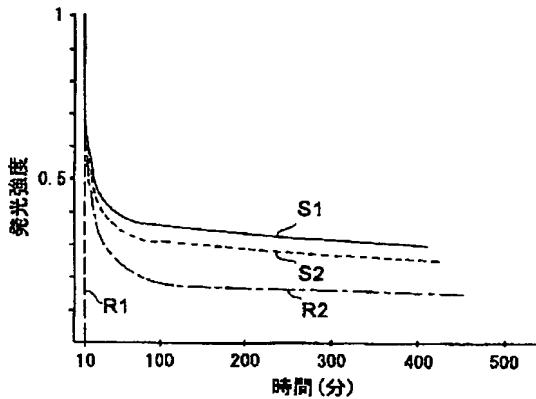
【図2】



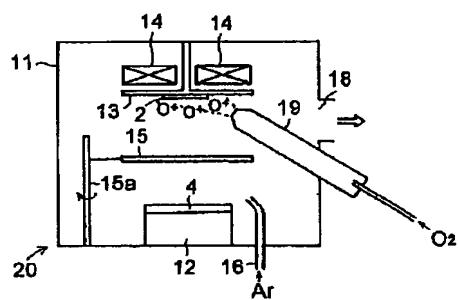
【図4】



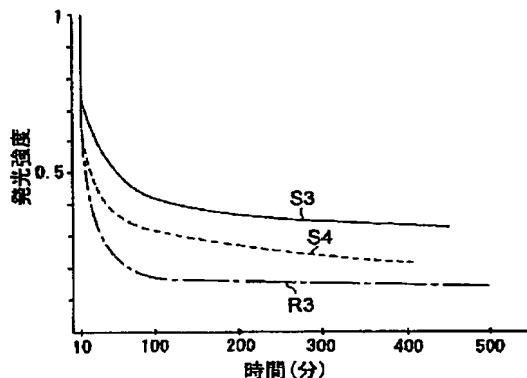
【図5】



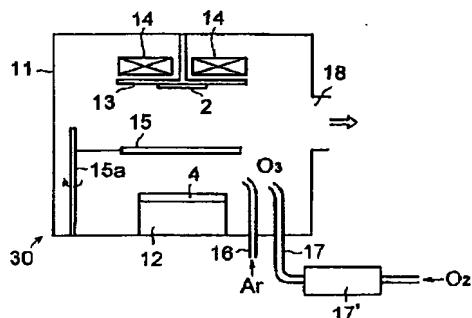
【図6】



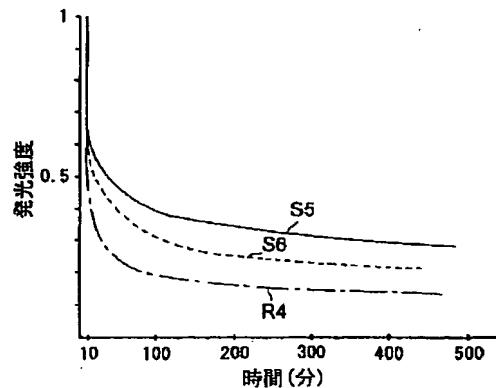
【図7】



【図8】



【図9】



【図10】

